

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 的高频模及其 随氧含量 δ 的变化*

阮景辉 牛世文 成之绪 程玉芬 曾祥欣 勾成

王军 郭立平 林军 俞安孙

中国原子能科学研究院, 北京 102413

沈志功 张泮霖

中国科学院物理研究所, 北京 100080

柴 璋

中国科学技术大学研究生院, 北京 100039

1992 年 9 月 7 日收到

在中国原子能科学研究院新建的宽角($\sim 30^\circ$)Be 过滤探测器中子非弹性散射谱仪上, 在入射中子能量从 10 直至 150meV 的范围内, 测量了几种不同氧含量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 样品的中子非弹性散射能谱. 结果表明: (1) 在 $\delta=0$ 和 0.2 时, 在 60 至 150meV 能量范围内, 发现有强的高频模存在, 当其温度高到 Neel 点($\sim 410\text{K}$)以上直至 466K 时, 没有观察到高频模强度的减弱. 而 $\delta=0.78$ 和 0.97 时, 在 75 至 150meV 能量范围内, 散射强度在测量误差内为一常数本底, 高频模消失. (2) 从 10 直至 150meV 能量范围内, $\delta=0.2$ 样品的散射强度反常的强, 约为 $\delta=0.78$ 和 $\delta=0.97$ 的散射强度的 2 至 3 倍. 高频模以及散射强度的巨大差异可归结于反铁磁自旋激发的结果. (3) 在 60meV 以下能量区存在若干分辨清晰的散射峰, 其峰位几乎不随 δ 而变化, 这些峰除了包含了 Renker^[1] 和 Parshin^[2] 的结果外, 还有若干峰为本文分辨出来的.

PACC: 6320D; 7465; 7490

一、引 言

早在发现高 T_c 超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 不久, 1987 年我们利用热中子非弹性散射方法在 Be 过滤中子探测器谱仪上测定了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 系在超导态和半导体状态下的广义声子谱^[3]. 尽管由于样品数量不足($\sim 10\text{g}$)和测量系统效率不高, 致使实验点误差较大, 然而结果仍可看出半导体状态的样品, 在 55 至 150meV 能量区域内, 存在一个强的高频模.

其后, Renker^[1] 用飞行时间中子非弹性散射方法测定了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 的广义声子谱随氧含量的变化, 并观察到半导体状态下, 在 $\sim 80\text{meV}$ 处有一宽度约 5meV 的弱峰.

* 国家自然科学基金资助的课题.

Parshin^[2]用同样的方法,尽管谱峰基本与 Renker 的结果一致,然而在 $\sim 80\text{meV}$ 处未呈现弱峰. Lyons^[4]和 Krol^[5]用 Raman 散射方法,对处于半导体状态的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ 测量出一上分布很宽($\sim 125\text{--}650\text{meV}$)而峰位在 $\sim 325\text{meV}$ 处起因于自旋涨落的高频带. Sato^[6]和 Henry^[7]先后用中子非弹性散射的色散方法对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 单晶观察磁动力学特性,尽管文献[6]从自旋波激发的色散曲线斜率推出的自旋波速度与 Raman 散射结果相当,文献[7]还表明动力学自旋关联与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($\delta=0.4, 0.45, 0.5$) 超导态共存,然而至今难于获得具有良好性能并且体积充分大的单晶,还未见 $\hbar\omega > 35\text{meV}$ 的动力学自旋关联的结果. 高频模仍然是个谜! 显然证实高频模的存在和研究它与超导性的关系,对研究高温超导体的机理是十分有价值的. 为此,我们在新建立的宽角 Be 过滤探测器中子非弹性散射谱仪上,对 $\delta=0, 0.2, 0.35, 0.78$ 和 0.97 五种 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 样品,在 $10\text{--}150\text{meV}$ 能量范围内精细测量了非弹性散射能谱.

二、样品制备与实验装置

样品制备 (1)高氧含量的正交 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 超导样品的制备:用分析纯 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $99.99\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 为原料,按 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 中 Y, Ba 和 Cu 原子比称量,研磨混匀. 烧成过程进行两次高温反应,第一次于 800°C 恒温 6h,升温过程硝酸盐分解,并进行固相反应,恒温后随炉冷却,烧后研磨至 200 目以下细粉. 第二次于 820°C 恒温 6h,使固相反应进行完全,慢速降温使正交相转变完全,吸氧充分. 经 X 射线衍射分析为正交结构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 超导相,无其他杂相峰出现,即呈单一组成的超导相. (2)不同氧含量试样的制备:样品用高氧含量的正交 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 超导粉末为原料,先升温至 900°C 恒温 1h,慢速降温至一定退火温度,恒温 20h 后,在室温 N_2 中淬火. 退火温度高则 δ 小,退火温度低则 δ 大,选择不同温度退火,制备出不同 δ 值的试样. 经 X 射线衍射分析表明为单相.

实验中所用样品经过 X 射线和中子衍射结构分析以及 $a \cdot c$ 磁化率测量,有关特性参数列于表 1 中.

表 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 样品的特性

δ	晶胞参数 ($\text{\AA}$)			相	T_c (K)
	a	b	c		
0	3.8579	3.8579	11.8300	四方	非超导
0.2	3.8577	3.8577	11.8160	四方	非超导
0.35	3.8530	3.8533	11.7630	四方	非超导
0.78	3.8253	3.8758	11.7068	正交	80
0.97	3.8164	3.8804	11.6703	正交	91

实验装置 实验是在中国原子能科学研究院重水反应堆旁新建的宽角 Be 过滤探测器中子非弹性散射谱仪上进行的. 谱仪的结构如图 1 所示. 重水反应堆水平孔道出射的热中子经准直器 C1($\sim 29'$)投射到单色器 $M(\text{Ge}(111), \text{Ge}(113), \text{Ge}(224)$ 和 $\text{Cu}(111))$ 上,单色中子束再经准直器 C2($\sim 40'$)打到待测样品 S 上. 散射角在 75° 至 105° 间的非弹

性散射中子, 经过处于液氮温度下的 Be 块过滤后仅透射出 Be 的截割能量以下的中子 (平均能量约为 3.4meV), 并被 Be 块后的中子探测器记录. 由于采取了以 90° 为中心的对称扇形聚焦几何, 计数率比通用的 Be 过滤谱仪提高 ~ 4 倍, 而且也避免了相干散射在低能区的影响. 在测量能区, 谱仪的能量分辨率为 $5\% - 10\%$. 样品的重量约为 50g , 装于薄壁的方形铝盒内 ($6\text{cm} \times 4.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$). 本底测量一般采用单色器偏离布拉格角 4° 或用空心铝盒取代样品盒.

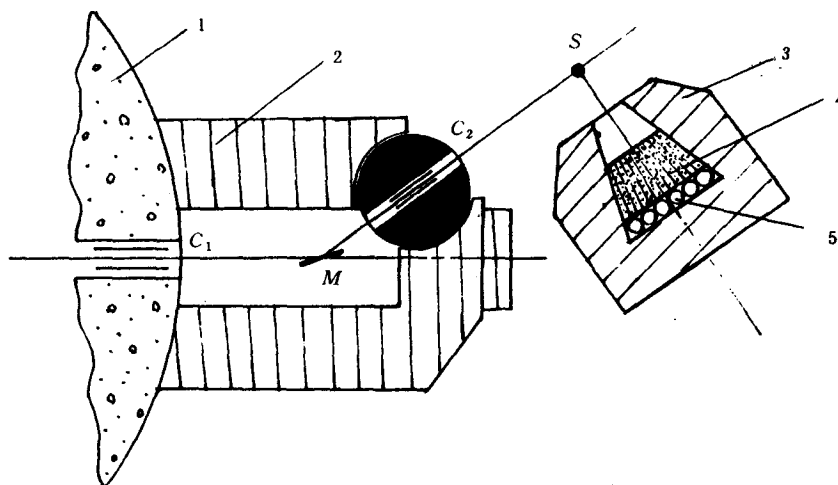


图1 宽角($\sim 30^\circ$)聚焦式 Be 过滤探测器中子非弹性散射谱仪示意图

1 为重水堆生物防护体; 2 为环绕单色器 M 的防护体; 3 为 Be 和探测器的防护体;
4 为 Be 块 ($1\text{cm} \times 10\text{cm} \times 15\text{cm}$), 共 21 块, 聚焦排列; 5 为热中子探测器

三、实验结果

用 $\text{Ge}(111)$ 和 $\text{Cu}(111)$ 单色器分别可获得能量为 $10 - 60\text{meV}$ 和 $50 - 150\text{meV}$ 范围内的单色中子, 用两单色器重叠能量区域的散射强度进行归一. 对于氧参数 $\delta = 0, 0.2, 0.35, 0.78$ 和 0.97 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 样品分别测得了散射中子能谱. 图 2 绘出 $\delta = 0.2$ 和 0.97 两种典型样品散射能谱, 横坐标为中子能量转移 $\hbar\omega$, 纵坐标为归一后的散射强度. 由于散射强度不完全由声子所决定, 还可能包含多种激发 (例如晶体场和磁子等) 的贡献, 因而未用一般的广义声子谱 $G(\omega)$ 表达, 也未对多声子进行校正.

从图 2 可以看出, $\delta = 0.2$ (四方相, 半导体状态) 样品的散射强度在所测能区 $9.5 - 146\text{meV}$ 范围内明显高于 $\delta = 0.97$ (正交相, $T_c = 91\text{K}$) 样品的强度. 在 60meV 以下低能区, 两种样品都有若干个可分辨的谱峰, 并且峰位置以及各峰的强度比也基本一致. 能量在 60meV 以上, $\delta = 0.97$ 样品

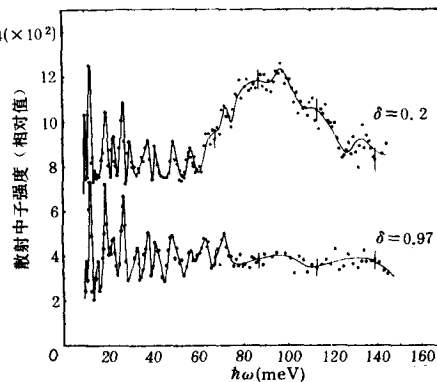


图2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 的热中子非弹性散射谱

的散射强度在测量误差范围内趋于一常数值. 而 $\delta=0.2$ 样品存在一个金字塔式的强峰, 峰顶大致在 80—100meV, 跨越 60 至 105meV 范围, 其中似乎还有若干结构峰. 为了显示 $\delta=0.2$ 和 0.97 两种样品散射强度的差异, 图 3 绘出图 2 中两曲线的强度差值, 在 60meV 以下, 强度差值分散较大, 不能判断是否存在结构峰, 在 60meV 以上, 显示出金字塔式的强峰.

表 2 中比较了 Renker^[1]和 Parshin^[2]广义声子谱峰位值以及本文的散射强度峰位值. 本文在低能区的谱峰除了包含 Renker 和 Parshin 的所有的谱峰外, 还有若干峰他们未分辨出来, 并且在高频区他们都未观察到分布很宽的高频模. 与 Lyons^[4]和 Krol^[5]Raman 散射结果比较可以看出, 对于 $\delta=0.2$ 样品都存在分布较宽的高频模, 并且高频模强度随着 δ 增加而减少, 在超导态时形成一个几乎不随能量变化的常数本底强度. 尽管两者高频模的能区扩展很宽, 但是主峰位置相差很大, Raman 散射结果是在 325meV 附近.

为了进一步观察高频模随氧含量 δ 的变化规律, 我们对 $\delta=0, 0.35, 0.78$ 几种样品做了类似测量. 结果表明 $\delta=0$ 样品存在与 $\delta=0.2$ 相似的高频模, 而散射强度稍强, 且峰顶变得更宽. $\delta=0.2$ 时, 峰顶在 80—100meV 范围, 而 $\delta=0$ 时, 峰顶向高频扩展至 ~ 120 meV. 另外, $\delta=0.78$ 的样品, 其结果与 $\delta=0.97$ 相似, 而 $\delta=0.35$ 样品, 能量在 60—140meV 区域内, 金字塔式的高频模已消失, 而散射强度稍高于 $\delta=0.78$ 和 0.97 样品的强度. 由于未能获得 δ 在 0.3—0.5 范围内性能良好的样品, 因而本文未能取得高频模在四方相与正交相过渡区域的精确结果, 然而高频模随 δ 增大而消失的总趋势是明确的.

除了以上所述的测量结果外, 我们还选取多批样品进行重复试验. 对于 $\delta < 0.2$ 的样品无一例外的在能区 60—140meV 范围内存在一个强的高频模, 并且在整个测量范围内 (10—150meV) 处于半导体状态的样品的散射强度明显高于超导态的散射强度. 这些明显差异不大可能起因于声子谱的变化, 很可能是反铁磁自旋激发所致.

为了试图澄清高频模是否与自旋激发相关, 试测了 $\delta=0.2$ 样品的高频模在高温时的状况, 首先将样品温度保持在 Neel 温度 (~ 415 K) 以上的 433K 处, 测量了在 60—150meV 范围内的散射强度, 结果表明高频模依然存在, 并且与室温结果在实验误差内一

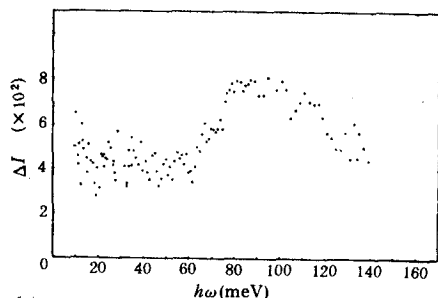


图 3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ 的中子非弹性散射强度差 ΔI

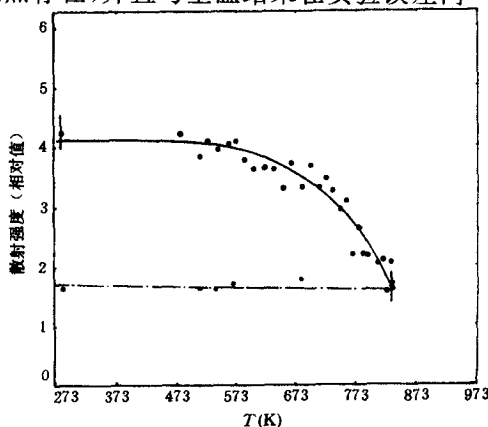


图 4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ 样品在 $\hbar\omega=82$ meV 处的散射强度随温度 T (K) 的变化

致. 其次, 对同一样品 ($\delta=0.2$) 进一步观察了高频模随温度变化的动态特性, 将谱仪固定在高频模顶峰区域 $\hbar\omega=82\text{meV}$ 处, 逐步增加样品的温度, 从室温开始直至 830K , 在每个温度 (实际是平均温度) 上的测量时间约 1min , 测量结果如图 4 所示, 纵坐标为 $\hbar\omega=82\text{meV}$ 时的散射强度, 横坐标为测量散射强度时样品的平均温度 $T(\text{K})$.

表 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 的中子非弹性散射峰位置 *

序号	散射峰的位置 (meV)		
	本 文	Renker ^[2]	Parshin ^[3]
1	10	10	10
2	12	13-14	13-14
3	15-16		17
4	19	19	19
5	22	24	
6	27		
7	30 ($\delta \leq 0.2$)		30
8	33		
9	41	41	41
10	48		
11	56	51-55	51-55
12	63 ($\delta=0.97$)		
13	72 ($\delta=0.97$)		
14	69-150 ($\delta \leq 0.2$)	80 ($\delta \rightarrow 0$)	

* 在峰位后未标明 δ 值的, 表示该峰位与 δ 无关.

从图 4 可见, 样品在大约 570K 以下, 散射强度保持不变, 在 570K 以上强度逐渐下降, 当温度升至 820K 时强度不再下降. 其后将样品在空气中自发冷却, 并观察其强度的变化. 结果表明 (图 4 中虚线), 散射强度随温度变化不是可逆的, 从 830K 到室温, 散射强度保持在 830K 时的数值, 在测量误差范围内为一常数. 为了判断此种异常变化的起源, 对样品进行了 X 射线结构分析, 结构参数表明加热后的样品的氧含量从加热前的 6.2 上升至 6.5, 即在加热过程中, 样品从空气中吸取了氧. Strabel^[8]测定了在空气中 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 样品的氧含量与样品温度的关系曲线, 大约在 570K 以下样品是稳定的, 在 570K 以上样品开始从空气中吸氧. Strobel 的 δ -温度曲线与我们的散射强度-温度曲线分布趋势相似. 因此, 可以认为, 图 4 中样品温度在 570K 以上散射强度的变化趋势是由样品中的氧含量随温度的变化所决定. 因而实际上图 4 中的结果是与图 2 中以及其他氧含量样品的散射强度分布结果相自治, 进一步说明金字塔式的高频模随氧含量增加而减弱.

这里虽然没有证实高频模与自旋激发直接相关, 但我们并不认为声子效应起主要作用, 因为氧含量的微小变化似乎不可能导致高频声子的巨大变化. Henry^[7]的单晶中子非弹性散射结果已经证实 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 低频处的磁激发存在, 并延深至超导态. 然而缺少高频区域的磁激发结果, 有待用大单晶的中子非弹性散射实验来加以证实. 由于在 Néel 温度 ($\sim 415\text{K}$) 以上直至 570K , 高频模依然存在, 并且散射强度没有明显减弱, 尽管此时长程的反铁磁关联不存在, 然而如果存在反铁磁块以及短程关联, 那么局域反铁磁模可能是高频模的主要起因, 这些都有待进一步探讨. 另外, 对于 $\delta=0.2$ 的样品, 我们预测了 150meV 以外的散射强度分布, 虽然数据统计性较差, 但可以看出在 150meV 以上高频模

的强度并不很快减弱,分布范围一直延伸到 $\sim 400\text{meV}$.

- [1] B. Renker *et al.*, *Z. Phys.*, **B 71**(1988),4371.
- [2] P. P. Parshin *et al.*, Proceedings of the Third International Conference on Phonon Physics and the Sixth International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Vol. 1 (1990),p. 310.
- [3] Ruan Jinghui *et al.*, *Inter. J. Modern Phys.*, **B 1**(2)(1987),409.
- [4] K. B. Lyons *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988),732.
- [5] D. M. Krol *et al.*, *Phys. Rev. B* **38**(1988),11346.
- [6] M. Sato *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988),1317.
- [7] C. Henry *et al.*, *Phys. Rev.*, **B 43**(1991),5554.
- [8] Strabel *et al.*, *Nature*,**327** (1987),306.

HIGH FREQUENCY MODES OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ AND ITS VARIATIONS WITH OXYGEN CONTENT

RUAN JING-HUI NIU SHI-WEN CHENG ZHI-XU CHENG YU-FEN ZENG XIANG-XIN

GOU CHENG WANG JUN GUO LI-PING LIN JUN YU AN-SUN

China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413

SHEN ZHI-GONG ZHANG PAN-LIN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

CHAI ZHANG

Graduate School, University of Science and Technology of China, Beijing 100039

(Received 7 September 1992)

ABSTRACT

Inelastic neutron scattering spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ sample with several different oxygen contents δ have been obtained in the energy range from 10 to 150 meV at a new wide angle ($\sim 30^\circ$) Be-filter detector spectrometer, CIAE, Beijing. The experiments show that: (1) For samples with $\delta=0$ and $\delta=0.2$, some strong high frequency modes appear in the energy range from ~ 60 to ~ 150 meV, and the intensity of modes does not decrease as the temperature is above Neel point until 466K. For samples with $\delta=0.78$ and 0.97, however, the high frequency modes are not present and the scattering intensity spectra in the energy range from 70 to 150 meV seem to be a featureless background. (2) In the measured energy range from 10 to 150 meV the scattering intensities of sample with $\delta=0$ and 0.2 is about two to three times as that of sample with $\delta=0.78$ and 0.97. (3) In the energy range below 60 meV, there are many distinct scattering peaks which are almost not shifted with δ , most of peaks are in agreement with results of Renker and Parshin, and other peaks are observed for the first time. The strong dependence of high frequency modes and scattering intensities on the oxygen content δ would attribute to antiferromagnetic spin wave excitation.

PACC: 6320D; 7465; 7490